

Prof. UAM dr hab. Andrzej Maciejewski  
Zakład Fotochemii i Spektroskopii  
Wydział Chemii  
Uniwersytetu im. A. Mickiewicza  
ul. Grunwaldzka 6  
60-780 Poznań

Poznań, dnia 3 lutego 2012r.

## **Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Magdaleny Bruszyńskiej pt. „Fototautomeria Alloksazyn.”**

Praca doktorska mgr Magdaleny Bruszyńskiej została wykonana pod kierunkiem prof. UAM dr hab. Marka Sikorskiego w Pracowni Fotochemii Stosowanej, Wydziału Chemii, Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

Rozprawa liczy 302 strony, zawiera 159 rysunków i 54 tabele. Znajduje się w niej bibliografia licząca 239 pozycji. W pracy podano wykaz najważniejszych stosowanych skrótów i symboli, co ułatwia jej czytanie. Układ pracy jest typowy dla rozprawy doktorskiej. Jest podzielona na 7 rozdziałów, w tym krótki Wstęp, obszerną Część literaturową i najważniejsze Cele pracy. W części literaturowej mgr Magdalena Bruszyńska wyczerpująco i kompetentnie omówiła najważniejsze wyniki dotychczasowych badań, wykazując bardzo dobrą znajomość literatury. Świadczy o tym trafny wybór cytowanych prac dotyczących zarówno tematyki rozprawy doktorskiej, badanych układów jak i stosowanych metod badawczych. Wyniki badań własnych obejmują szereg ważnych zagadnień, w ramach których mgr Magdalena Bruszyńska omawia właściwości spektralne (absorpcyjne i emisyjne) alloksazyn podstawionych grupami metylowymi w pozycjach N(1) i N(3), a ponadto alloksazyn zawierających dodatkowo jedną lub dwie grupy metylowe, znajdujące się w różnych pozycjach pierścienia aromatycznego. Bada także właściwości spektralne i fotofizyczne alloksazyn o budowie czteropierścieniowej. Autorka prezentuje obszerne wyniki badań fototautomerii alloksazyn, głównie na przykładzie stosunkowo słabo zbadanych 6MAll i 89MAll oraz ich kompleksów z kwasem octowym i mrówkowym. Ponadto mgr Magdalena Bruszyńska przedstawia obszerne wyniki obliczeń kwantowo mechanicznych, w szczególności struktur badanych związków i ich kompleksów, energii wzbudzonych stanów singletowych i trypletowych, widm absorpcji i emisji oraz rozkładu gęstości elektronowej. Prezentuje także wyniki badań krystalograficznych.

### **Ocena merytoryczna rozprawy**

Najważniejszym celem pracy było zbadanie mechanizmu i dynamiki reakcji przeniesienia protonu zachodzącej w alloksazynach o różnych strukturach z udziałem kwasu octowego. Tematyka pracy doktorskiej jest bardzo ważna. Zastosowano w niej dobrze dobrane, różnorodne metody badawcze i techniki pomiarowe.

Praca doktorska jest bardzo obszerna. Zamieszczono w niej bardzo dużo wyników pomiarów eksperymentalnych i obliczeń teoretycznych. Niestety w zbyt małym stopniu dyskutowano w niej i interpretowano uzyskane wyniki.

Do najważniejszych wyników uzyskanych przez mgr Magdalenę Bruszyńską w pracy doktorskiej zaliczam:

- Badania tworzenia kompleksów między cząsteczkami 6MAll, 8MAll, 9MAll i 89MAll w stanie podstawowym i cząsteczkami kwasu octowego w DCM. Wyznaczenie stechiometrii kompleksów powstających w stanie podstawowym w wyniku tworzenia wiązań wodorowych, dla czterech najtrwalszych struktur, a także stałych równowagi tworzenia kompleksów, ich energii oraz różnic energii między kompleksami. Wykonane obliczenia teoretyczne pozwoliły na wyjaśnienie jaka forma tautomeryczna powstaje z największą wydajnością w procesie tautomerii. W obliczeniach stosowano kwas mrówkowy zakładając, że nie wpływa to istotnie na przebieg badanej reakcji.
- Wyniki obliczeń krzywych energii potencjalnej dla reakcji przenoszenia protonu (wodoru) wykonane dla 6MAll i 89MAll z udziałem kwasu mrówkowego w elektronowym stanie podstawowym. Badanie tworzenia kompleksów przez kilka mono pochodnych alloksazyny w stanie wzbudzonym; zbadanie wpływu rozpuszczalnika na wartości stałych równowagi, wykazanie, że stała ta jest wyraźnie większa w mniej polarnym DCM niż w polarnym ACN.
- Wykazanie, że położenie podstawnika metylowego ma wpływ na przebieg procesu fototautomerii, w wyniku zarówno różnego rozkładu gęstości elektronowej jak i oddziaływań sterycznych. Stwierdzenie, że dla cząsteczki 6MAll wydajność procesu fototautomerii mimo braku zawady sterycznej jest podobna jak w przypadku innych pochodnych, w szczególności 9MAll. Wykazanie, że niezależnie od rodzaju i miejsca podstawienia grupami metylowymi najbardziej prawdopodobną formą tautomeryczną jest forma izoalloksazynowa.
- Wyniki rozkładu gęstości elektronowej w stanie podstawowym i jej zmian po wzbudzeniu, w ramach kompleksu tworzonego z kwasem mrówkowym przez formę alloksazynową (normalną) i formę izoalloksazynową (tautomeryczną) cząsteczki 6MAll i 89MAll. Dyskusję wyników dotyczącą wpływu zmiany gęstości elektronowej na przebieg procesu fototautomerii w stanie  $S_1$  i  $S_2$ .
- Wyniki badań właściwości spektralnych i fotofizycznych alloksazyn posiadających budowę czteropierścieniową (RC3 i RC4). Stwierdzenie, że właściwości te różnią się bardzo wyraźnie od alloksazyn o budowie trójpierścieniowej. Widma absorpcji RC3 i RC4 posiadają strukturę wibracyjną i podobnie jak widma emisji są przesunięte w stronę długofalową w stosunku do widm typowych alloksazyn. Stwierdzenie, że czasy życia czteropierścieniowych alloksazyn w stanie  $S_1$  są bardzo długie. W przypadku związku RC4 wykazanie, że nie ulega on katalizowanej kwasem octowym reakcji przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym, a jeśli reakcja ta jednak przebiega, to powstająca forma tautomeryczna nie emituje promieniowania.
- Stwierdzenie, że obecność dwóch podstawników metylowych w pozycjach N(1) i N(3) nie wpływa istotnie na właściwości absorpcyjne i emisyjne alloksazyn, a także na widma absorpcji przejściowej  $T_1 \rightarrow T_n$ .
- Wyniki badań krystalograficznych, które pokazały, że cząsteczki wszystkich badanych alloksazyn są płaskie, a cząsteczki związków 136MAll, 1369MAll i 13Et7MAll tworzą łańcuchy za pomocą wiązań wodorowych tworząc struktury stackingowe. Wykazanie, że 89MAll podobnie jak 9MAll krystalizuje w formie hydratów, co może mieć istotny wpływ na przebieg procesu fototautomerii. Stwierdzenie w jaki sposób cząsteczki 89MAll związane są w kryształach z cząsteczkami wody, co pozwoliło

zapropnować strukturę i stechiometrię kompleksów tworzonych przez cząsteczkę 89MAll w stanie podstawowym z kwasem octowym w roztworze.

### Uwagi, pytania i komentarze

Moim zdaniem niesłusznie pominięto w interpretacji wyników spektralnych i fotofizycznych (w tym solwatochromowych) istotną rolę wiązań wodorowych tworzonych przez badane pochodne alloksazynowe z cząsteczkami niektórych rozpuszczalników (woda, metanol i etanol). Energia tych wiązań jest na tyle duża, co pokazują wcześniejsze badania alloksazyn, że w wyniku ich tworzenia mogą powstawać dodatkowe indywidua. Dla ilustracji przytoczę wyniki badań spektralnych i fotofizycznych, zamieszczone w pracy, w których jak sądzę, takie indywidua mogły być obecne.

Do badań wpływu temperatury na czas zaniku emisji, a nie czas życia jak podaje doktorantka; (pkt. 4.5.4) 6MAll jako rozpuszczalnik zastosowano etanol. Kierowano się tym, że poniżej temperatury topnienia można prowadzić w nim badania, gdyż tworzy on przezroczyste szkliwo.

Biorąc pod uwagę stosunkowo duże wartości parametrów skali  $\alpha$  i  $\beta$  wg Kamleta-Tafta oraz SA i SB wg skali Catalana dla EtOH należało oczekiwać, że tworzy on dwa typy stosunkowo silnych wiązań wodorowych z cząsteczką 6MAll. Obserwowane zaniki emisji w szerokim zakresie temperatur (Tabela 3.4.8) mają złożony charakter. W szczególności obserwuje się zaniki dwu, a nawet trójwykładnicze, zaś wartości  $\tau_i$  i  $F_i$  zależą od długości fali emisji. Jakość niektórych dopasowań była niezadowalająca, szczególnie dla wyników uzyskanych w najniższych temperaturach (T-113 K i 77 K), Tabela 3.4.8. Dla  $\lambda_{em}$  - 450 nm, a szczególnie dla  $\lambda_{em}$  - 525 nm i 600 nm dopasowania były nawet bardzo złe ( $\chi^2 \geq 3,7$ ), co właściwie nie pozwala uzyskanych wyników uznać za poprawne, a ich interpretacja jest bardzo trudna. Znacznie lepiej byłoby gdyby w badaniach temperaturowych dodatkowo zastosowano także rozpuszczalnik oddziałujący wyłącznie niespecyficycznie z cząsteczką 6MAll. Ułatwiłoby to interpretację wyników otrzymanych w EtOH. Ponadto należało podać stacjonarne widmo emisji 6MAll w EtOH, mierzone dla tej samej próbki i w tych samych warunkach, (stężenie badanego związku, rozpuszczalnik,  $\lambda_{wzb}$ ), w których wykonywano pomiary czasów zaniku fluorescencji. Tak właśnie przedstawiła doktorantka wyniki pomiarów czasów zaniku fluorescencji 6MAll i 89MAll w DCM w obecności kwasu octowego (Str. 249-352).

Dla RC3 i RC4 w MeOH wyznaczone wartości  $\Phi_F$  są ponad 10 razy mniejsze, a wartości  $\tau_F$  są 10 razy krótsze aniżeli w DCM i ACN, zaś energia stanu  $S_1$ , z którego zachodzi emisja jest wyraźnie mniejsza w MeOH niż w ACN i DCM.

Jak wyjaśnić wyniki uzyskane w MeOH? Czy nie wskazują one na to, że w MeOH obecny jest kompleks tworzony przez RC4 i RC3 z cząsteczkami MeOH o wyraźnie innych właściwościach w stanie  $S_1$  aniżeli właściwości cząsteczek RC4 i RC3 w stanie  $S_1$  w ACN i DCM. Należało podać w pracy widma emisji RC3 i RC4 w 3 stosowanych rozpuszczalnikach skoro wartości  $\Phi_F$  i  $\tau_F$  w MeOH są bardzo różne od uzyskanych w ACN i DCM.

Jeśli celem pomiarów solwatochromowych jest wyznaczenie wpływu oddziaływań orientacyjnych, na położenie maksimum pasma absorpcji i/lub pasma emisji, to konieczne jest zastosowanie do pomiarów widm absorpcji i widm emisji rozpuszczalników oddziałujących z badanymi związkami wyłącznie niespecyficycznie, o funkcji polarności  $f(\epsilon, n^2)$  zmieniającej się w możliwie szerokim zakresie. Tymczasem w badaniach solwatochromowych użyto rozpuszczalniki o bardzo podobnej wartości funkcji polarności  $f(\epsilon, n^2)$  z zakresu 0.21-0.23, i tylko jeden rozpuszczalnik (dioksan) o małej wartości  $f(\epsilon, n^2)$

=0.03. Ponadto z 9 stosowanych rozpuszczalników wszystkie oddziałują specyficznym, przy czym jedynie oddziaływania aloksazyn z DMC i DEC są słabe. Aloksazyna i jej pochodne zawierają aż 6 heteroatomów (4 atomy azotu i 2 atomy tlenu grup karbonylowych) oraz kwaśne atomy wodoru. Wszystkie one mogą tworzyć wiązania wodorowe z rozpuszczalnikami protocznymi i zawierającymi elektroujemne heteroatomy (tj. o wartościach  $\alpha$  i  $\beta > 0$  w skali Kamleta Tafta czy też  $SA$  i  $SB > 0$  w skali Catalana). Stwierdzono to wcześniej w kilku publikacjach, w tym Profesora Marka Sikorskiego i współpracowników. W pracy doktorskiej mgr Magdalena Bruszyńska pokazała, że w wyniku wzbudzenia elektronowego pochodnych aloksazyny zmienia się gęstość elektronowa, przynajmniej na niektórych atomach, które tworzą wiązania wodorowe. Musi więc zmieniać się energia tych wiązań wodorowych tworzonych z cząsteczkami rozpuszczalników. Ma to bezpośredni wpływ na wyznaczone eksperymentalnie wartości  $\nu_A^{\max}$  i  $\nu_F^{\max}$ . Niestety w interpretacji wyników solwatochromowych pominięto te specyficzne oddziaływania. Nie jest więc dziwne, że otrzymano bardzo odbiegające od liniowych wykresy solwatochromowe (Rys. 3.4.9-3.4.14).

W pracy przedstawiono wyniki wielu obliczeń teoretycznych wykonanych metodą DFT i TDDFT, w tym dla licznych pochodnych aloksazyn w fazie gazowej obliczono energię wzbudzonych stanów singletowych. Otrzymane wyniki porównano wprost z wynikami pomiarów eksperymentalnych wykonanych w rozpuszczalnikach. Tym samym pominięto wpływ rozpuszczalnika na energię badanych cząsteczek w stanie  $S_0$  i stanach  $S_n$  ( $n \geq 1$ ) albo przyjmowano, że energie te są takie same. Biorąc pod uwagę fakt, że badane metylowe pochodne aloksazyn mają niezerowe momenty dipolowe w stanie  $S_0$  i najczęściej różnią się one od momentów dipolowych w stanach wzbudzonych,  $S_n$ , to założenie nie jest spełnione. Dlatego należało obliczyć energię cząsteczek aloksazyn w stanach  $S_n$ , uwzględniając wpływ oddziaływań niespecyficznych z rozpuszczalnikiem, a dla szeregu z nich także tworzonych wiązań wodorowych. Dopiero tak obliczone wartości należało porównywać ze zmierzonymi eksperymentalnie wartościami  $\nu_A^{\max}$  i  $\nu_F^{\max}$ . Tym samym wniosek (str. 160), że obliczone dla 6MAll w fazie gazowej stosując bazę 6-31 +G(d', p') położenia stanu  $S_1$  i  $S_2$  są zgodne z eksperymentalnie wyznaczonymi maksimumami absorpcji dla 6MAll w ACN, a wyraźnie mniej zgodne gdy zastosowano bazę 6-31G(d) (Tabela 3.4.9) nie jest poprawny.

Mam zastrzeżenia do niektórych wniosków formułowanych w oparciu o porównanie wyników eksperymentalnych i teoretycznych, szczególnie dotyczących energii wzbudzonych stanów singletowych i odpowiadających im maksimumów pasm w widmach absorpcji i/lub emisji. Przykłady podaję poniżej.

Str. 106<sup>3</sup>. Autorka pisze: „Obserwuje się bardzo dobrą zgodność wyników teoretycznych i eksperymentalnych”. Tymczasem dla stanu  $S_1$  otrzymano  $\Delta E(\text{teor-exp}) = 1000-2300 \text{ cm}^{-1}$ , a dla stanu  $S_2$  jeszcze większe różnice. Takich różnic, które nie są moim zdaniem bardzo małe należało oczekiwać, gdy w obliczeniach nie uwzględniano wpływu oddziaływań z rozpuszczalnikiem na  $E(S_1)$  i  $E(S_2)$ .

Str. 105-107. Skoro obliczenia teoretyczne energii przejść, do stanu  $S_1$ ,  $S_2$  i wyższych stanów  $S_n$  przeprowadzono dla tri- i tetrametylo pochodnych aloksazyn (Tabele 3.2.5 i 3.2.6) w fazie gazowej to bardziej uzasadnione było ich porównanie z wynikami eksperymentalnymi uzyskanymi w słabiej oddziałującym DCM aniżeli w ACN. Można oczekiwać, że po uwzględnieniu oddziaływań niespecyficznych z rozpuszczalnikiem wartość  $\Delta E[(S_2(n, \pi^*) - S_1(\pi, \pi^*))]$  będzie najmniejsza dla 136MAll i 139MAll, a stąd  $\tau_{S1}$  tych związków będzie najkrótszy, i również takie wyniki eksperymentalne otrzymano. Z kolei różnica energii

między stanami  $S_1(\pi, \pi^*)$  i  $S_2(n, \pi^*)$  powinna być największa dla 1367MAll, a stąd  $\tau_{S1}$  tego związku powinien być najdłuższy i taki wynik rzeczywiście otrzymano (Tabela 3.2.4).

Porównując wyniki pomiarów emisyjnych z wynikami obliczeń teoretycznych dla 6MAll (str. 167, Tabela 3.4.13 i str. 168 Rys 3.4.19), doktorantka pisze: „, Obliczona wartość energetyczna przejścia promienistego ze stanu  $S_2 \rightarrow S_0$  zgadza się dokładnie z wartością maksimum pasma emisji 6MAll w roztworze DCM ( $21900 \text{ cm}^{-1}$  w obu przypadkach) (Rys 3.4.19, Tabela 3.4.13).” Należy pamiętać o tym, że pomiary widm emisji wykonano w DCM zaś obliczenia teoretyczne w fazie gazowej. Dlatego też moim zdaniem bardzo dobra zgodność położenia maksimum w widmie fluorescencji, wyznaczonego teoretycznie i eksperymentalnie może być przypadkowa.

Mam zastrzeżenia do prezentacji niektórych wyników wygaszania i ich interpretacji. Str. 134 i Str. 135, pkt 4. Wyznaczona z pomiarów wygaszania emisji wartość  $k_q$  wynosi  $1,4 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ , zaś obliczona w ACN wartość  $k_{\text{diff}} \sim 2 \cdot 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Skoro wartość  $k_{\text{diff}}$  jest ponad 10 razy większa od wartości  $k_q$ , nie można przyjmować, że proces wygaszania jest kontrolowany przez dyfuzję.

Uważam, że należało skomentować zasadniczo różny przebieg zależności  $I_0/I$  i  $\tau_F^0/\tau_F$  od stężenia kwasu octowego dla 8MAll, którą wyznaczono dla  $\lambda_{\text{em}}=410 \text{ nm}$  i  $425 \text{ nm}$ . Natomiast zależność  $\tau_F^0/\tau_F$  od stężenia kwasu octowego dla  $\lambda_{\text{em}}=450 \text{ nm}$  nie jest prostoliniowa i nie powinna być tak przedstawiana.

Str. 134. Dla wygaszania emisji RC4 przez kwas octowy w ACN obserwuje się wyraźnie nieliniową zależność, szczególnie dla zależności stosunku  $\tau_F^0/\tau_F$  od stężenia kwasu octowego (Rys. 3.3.14). Ponadto wartości  $I_F^0/I_F$  są znacznie większe niż  $\tau_F^0/\tau_F$  dla stężeń 0,01 i 0,03  $\text{mol dm}^{-3}$  kwasu octowego, zaś praktycznie takie same dla dużych stężeń 0,28 i 0,70  $\text{mol dm}^{-3}$ . W widmie emisji obserwuje się przesunięcie  $\lambda_F^{\text{max}}$  w stronę długofalową wraz ze wzrostem stężenia kwasu octowego (Rys. 3.3.13). Wszystkie te wyniki świadczą o tym, że w roztworze ACN obecny jest nie tylko badany związek RC4 ale także, co najmniej jedno, inne indywiduum świecące.

Str. 257<sup>4</sup>. Skoro wyznaczone wartości  $k_q$  z zależności  $\tau_F^0/\tau_F$  od stężenia są rzędu  $10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$  zaś wartości  $k_{\text{diff}}$  w DCM są rzędu  $10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ , to badany eksperymentalnie proces wygaszania nie był kontrolowany przez dyfuzję.

Str. 253 i 254. Uważam, że bardzo mała liczba punktów pomiarowych dla zależności  $\tau_F^0/\tau_F$  od stężenia kwasu octowego oraz znacznie odbiegający od linii prostej charakter tej zależności nie pozwalają na wyznaczenie jednej wartości  $k_q$  dla wygaszania emisji 6MAll przez kwas octowy w DCM, i szczególnie w ACN. Ponadto ze względu na znaczny wpływ  $\lambda_{\text{wzb}}$  i  $\lambda_{\text{em}}$  na liczbę składowych zaniku emisji i na otrzymane wartości czasów życia, należało podać dla jakich warunków eksperymentalnych wykonano wykresy Sterna-Volmera.

Str. 255<sup>10</sup>. Wyznaczone dla 6MAll stałe szybkości wygaszania przez kwas octowy są wyraźnie mniejsze od stałych szybkości procesów kontrolowanych przez dyfuzję, w ACN około 10 razy (Rys. 3.5.69).

Zauważyłem niezgodność danych dotyczących gęstości elektronowej w tekście – Str. 241<sup>3</sup> i na Rys. 3.5.63. Główne zmiany gęstości elektronowej w stanie  $S_2$  Str. 241<sup>3</sup>, dotyczą zmniejszenia gęstości elektronowej na obu karbonylowych atomach tlenu O(2) oraz O(4) w kompleksie 6MAll z kwasem mrówkowym. Tymczasem na Rys. 3.5.63 gęstość elektronowa na atomie O(4) w stanie  $S_1$  i  $S_2$  jest identyczna i wynosi +0,21. Stąd też błędnie podano, że w wyniku przejścia ze stanu  $S_1$  do  $S_2$  gęstość elektronowa na atomie O(4) rośnie o 0,20 elektrona.

Str. 243<sup>4</sup>. Błędnie podano, że w stanie  $S_1$  w kompleksie 1b tworzonym przez cząsteczki 89MAll i kwasu mrówkowego obserwuje się spadek gęstości elektronowej na atomie C(10) i

N(5), w stosunku do stanu  $S_0$ . Tymczasem obserwuje się wyraźny wzrost gęstości elektronowej na tych atomach, co pokazuje Rys. 3.5.66.

Str. 113-114. Autorka zaznacza, że najniższy stan  $T_1$  ma konfigurację elektronową  $(\pi, \pi^*)$ . Natomiast nic nie mówi o wzbudzonych stanach trypletowych o konfiguracji  $(n, \pi^*)$ . Nie podaje konfiguracji elektronowej stanu  $T_2$  i wyższych stanów trypletowych. Jak wyjaśnić stosunkowo małe różnice energii między przejściem do stanu  $T_1$  i  $T_2$  ze stanu podstawowego, rzędu  $2000-3000 \text{ cm}^{-1}$ , a zarazem znaczne różnice energii między stanem  $T_1$  i  $T_2$  obserwowane przy przejściu ze stanu  $T_1(\pi, \pi^*)$  do stanu  $T_2$  rzędu  $7000 \text{ cm}^{-1}$  dla trimetylopo pochodnych alloksazyn (Tabela 3.2.10) i rzędu  $8000 \text{ cm}^{-1}$  dla terametylopo pochodnych alloksazyn (Tabela 3.2.11). Warto zauważyć, że dla tych samych pochodnych różnica energii między stanami  $S_1$  i  $S_2$  o konfiguracji  $(\pi, \pi^*)$  i  $(n, \pi^*)$  jest bardzo mała,  $\leq 1000 \text{ cm}^{-1}$ . Dlaczego nie jest podobnie w przypadku stanów trypletowych?

Str. 249. Jakie jest pochodzenie czasu zaniku emisji  $0,17 \text{ ns}$  otrzymanego dla 6MAll w obecności kwasu octowego o stężeniu  $0,44 \text{ mol dm}^{-3}$  dla  $\lambda_{\text{wzb}}-380 \text{ nm}$  i  $\lambda_{\text{em}}-525 \text{ nm}$  (Tabela 3.5.11) oraz czasu zaniku emisji –  $1,4 \text{ ns}$  dla  $\lambda_{\text{wzb}}-400 \text{ nm}$  i  $\lambda_{\text{em}}-525 \text{ nm}$  (Tabela 3.5.12)? Biorąc pod uwagę pozostałe wyniki otrzymane dla różnych  $\lambda_{\text{wzb}}$ ,  $\lambda_{\text{em}}$  oraz różnych stężeń kwasu octowego wyniki te wydają się niezrozumiałe.

Str. 115. Na jakiej podstawie autorka stwierdza, że dla 1367MAll i 1379MAll istnieją trzy przejścia  $T_1 \rightarrow T_n$ , które można obserwować eksperymentalnie zaś dla 1368MAll i 1389MAll tylko dwa przejścia  $T_1 \rightarrow T_n$ ?

Str. 187, ostatni akapit. Na jakiej podstawie doktorantka twierdzi, że „Tworzenie kompleksów w stanie podstawowym w niewielkim stopniu wpływać powinno na widma absorpcji obu alloksazyn i znajduje to potwierdzenie w wynikach eksperymentalnych (vide supra)”. Przecież położenie poszczególnych pasm w widmie absorpcji jest wynikiem różnicy energii między stanem wzbudzonym i stanem podstawowym. Dlatego nie można interpretować widm absorpcji w oparciu o położenie (energie) tylko jednego stanu.

Str. 214, Rys.3.5.41, Rys. 3.5.42 i Rys.3.5.43 oraz Str. 215 i 216 Rys.3.5.44 i Rys.3.5.45. Dlaczego w przypadku wyznaczania stałej równowagi dla 6MAll i kwasu octowego doktorantka mówi o tworzeniu kompleksów, zaś w przypadku wyznaczania stałej równowagi dla 89MAll i kwasu octowego doktorantka mówi o tworzeniu ekscypleksów?

Str. 234<sup>4</sup>. Doktorantka pisze „Relaksacji oscylacyjnej cząsteczki 89MAll towarzyszą najprawdopodobniej inne procesy.” Jak rozumie (w tym przypadku) proces relaksacji oscylacyjnej, jakie inne procesy zachodzą?

Str. 172<sub>5</sub>. DCM nie jest silnie niepolarny, skoro jego stała dielektryczna wynosi  $9,08$ ; za silnie niepolarne można moim zdaniem uznać perfluoroalkany, których wartość  $\epsilon$  jest mniejsza niż  $2,0$ .

Str. 172<sub>4</sub>. Nie jest prawdą, że cząsteczki DCM nie oddziałują z alloksazyną i kwasem octowym. Zachodzą między nimi cztery typy oddziaływań niespecyficznych. Można co najwyżej uznać, że oddziaływania specyficzne między cząsteczkami DCM oraz badanych pochodnych alloksazyny i kwasu octowego są na tyle słabe, że można je pominąć.

Dlaczego dla charakterystyki porównawczej alloksazyn z podstawnikiem metylowym w pozycji C(6) i C(9) użyto 89MAll, a nie 9MAll? Cząsteczka 89MAll dodatkowo zawiera podstawnik  $\text{CH}_3$  w pozycji C(8), którego nie ma w cząsteczce 6MAll. W rezultacie obie cząsteczki różnią się nie tylko położeniem (jednego) podstawnika  $\text{CH}_3$ , ale także obecnością drugiego podstawnika  $\text{CH}_3$  w 89MAll.

Tytuły niektórych rozdziałów uważam za dyskusyjne, a nawet za niewłaściwe (nieściśle).

Tytuł pkt .III.2 brzmi: „Charakterystyka spektralna alloksazyn...”, tymczasem w pkt. III.2.2

podano wyniki badań krystalograficznych, zaś w pkt.III.2.3 właściwości fotofizyczne obok spektroskopowych.

Choć niewątpliwie fototautomeria alloksazyn jest najważniejszym zagadnieniem badanym w pracy doktorskiej, to jednak jej tytuł jest chyba zbyt wąski, gdyż także szereg innych zagadnień omawiano w niej obszernie.

W pracy można znaleźć błędne dane oraz stwierdzenia i sformułowania wymagające wyjaśnienia. Niektóre z nich podaję poniżej.

Str. 167<sup>5</sup>. Niezrozumiałe jest dla mnie zdanie: Po relaksacji oscylacyjnej oba stany mają odwróconą konfigurację. Proszę o wyjaśnienie jak doktorantka rozumie użyte w powyższym zdaniu pojęcie relaksacja oscylacyjna. Czy proces ten może mieć wpływ na energie elektronowych stanów wzbudzonych, a w rezultacie na ich wzajemne położenie?

Według doktorantki, gdy  $\Delta E[(S_2(\pi, \pi^*) - S_1(n, \pi^*))] = 0,1 \text{ eV}$ , tj.  $840 \text{ cm}^{-1}$ , Str. 30<sup>2</sup>, to oba stany są położone blisko siebie, a zarazem gdy  $\Delta E[(S_2(\pi, \pi^*) - S_1(n, \pi^*))] = 1000 \text{ cm}^{-1}$ , (Str. 30<sup>16</sup>), różnica energii jest stosunkowo duża.

Str. 168, Rys. 3.4.19. Na rysunku nie podano obliczonego widma emisji ale obliczone położenie maksimum widma emisji.

Str. 224<sub>2</sub>. Powinno być: obliczone dla geometrii stanu wzbudzonego.

Str. 225<sub>4</sub>. Powinno być: obliczony dla geometrii stanu  $S_1$ .

Str. 226<sub>4</sub>. Powinno być: obliczonymi dla geometrii stanu  $S_1$  oraz  $S_2$ .

Str. 227<sub>1</sub> Powinno być: Emisja obu kompleksów.

Str. 272<sup>2-3</sup>. „...pozwoliło na dostarczenie teoretycznych dowodów przemawiających za wyjaśnieniem tego jaka forma tautomeryczna powstaje w przewodzie...”

Str. 17. Podpis pod Rys. 1.1.8 struktura kryształu 1,3,8,9-tetrametylo , a nie trimetylo, jak napisano.

Str. 24<sup>9</sup>.  $E_T$  podano jako energie przejść w widmach absorpcji i widmach emisji, tymczasem w wykazie ważniejszych stosowanych symboli  $E_T$  oznacza energię bezwzględną stanu trypletowego  $T_1$ .

### **Niejasne sformułowania**

Str. 86<sub>11</sub>. „Najistotniejszy cel pracy to jednak próba podjęcia głosu w dyskusji nad mechanizmem fototautomerizacji alloksazyn”. Jeśli najistotniejszym celem pracy doktorskiej jest tylko próba podjęcia głosu, to jest to w mojej ocenie zbyt skromny cel jak na pracę doktorską.

Str. 85<sup>3</sup>. „Poruszono w niej kilka wątków, w celu podjęcia próby ustalenia czynników mogących mieć wpływ na przebieg procesu...”

Str. 208<sub>11</sub>. „Prawdopodobne wyjaśnienie może także sugerować ewentualne oddziaływania rozpuszczalnika z kwasem octowym .”

W pracy znalazłem liczne „błędy literowe”, których jednak nie podaję w recenzji.

Część wyników zaprezentowanych w pracy doktorskiej została przedstawiona w publikacji : Magda Bruszyńska,..., Chem Phys. 361, 83, (2009) i dwóch komunikatach przedstawionych na zjazdach Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

Reasumując stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska swoim poziomem naukowym i metodycznym spełnia wszystkie formalne wymogi stawiane pracom doktorskim, określone w ustawie o stopniach naukowych i tytułach naukowych z dnia 14 marca 2003 roku i wnoszę o dopuszczenie mgr Magdaleny Bruszyńskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

*St. Maciejewski*